# EINIGE BEITRÄGE

ZUR

# NÄHEREN KENNTNISS DER SÄUREN

DES

# PHOSPHORS UND ARSENIKS.

---

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN

VON

**LEOPOLD HURTZIG**

AUS HANNOVER.

ACAD.
LUGD.BAT
BIBL.

---

**GÖTTINGEN,**

DRUCK DER UNIV.-BUCHDRUCKEREI VON E. A. HUTH.

1859.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0105

Die nachfolgenden Untersuchungen, deren Resultate ich der hochverehrlichen philosophischen Facultät als Inaugural-Dissertation vorzulegen mir erlaube, wurden im hiesigen academischen Laboratorium ausgeführt, unter der Leitung des Herrn Ober-Medicinalrath Wöhler und des Herrn Dr. Geuther, denen ich hiermit für die gütige Hülfe, die sie mir überhaupt während meiner Studien geleistet, meinen aufrichtigsten Dank ausspreche.

## 1. Ueber die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure.

Auf dem ganzen Gebiete der unorganischen Chemie treffen wir wohl wenige Verbindungen, die so viel Eigenthümliches und Interessantes zeigen, als gerade die Phosphorsäure. Dieselbe war schon lange bekannt, ehe ihre wahre Zusammensetzung erkannt wurde. Boyle fand 1681 zuerst, dass der Rückstand bei der Verbrennung des Phosphors saure Eigenschaften habe. Stahl betrachtete die dabei auftretende Säure als aus Salzsäure und Phlogiston zusammengesetzt, Hoffmann hielt sie 1712 für ein Gemenge von Schwefelsäure und Salzsäure, Marggraf erkannte sie 1443 als eigenthümliche Säure und bestimmte die Gewichtszunahme des Phosphors beim Verbrennen, allein erst Lavoisier zeigte 1777

die wahre Zusammensetzung der Phosphorsäure und untersuchte viele Salze derselben. Um dieselbe Zeit lehrte Scheele die Säure durch Oxydation des Phosphors mittelst Salpetersäure darstellen, indem er sie schon früher aus den Knochen dargestellt hatte; etwas später aber unabhängig von Scheele stellte auch Lavoisier sie aus Phosphor und Salpetersäure dar.

1825 fand Engelhardt bei seinen Untersuchungen über den Farbstoff des Blutes, dass Phosphorsäure Eiweiss fälle, im Widerspruch mit den Angaben von Berzelius und anderer Forscher. Versuche, die er 1826 in Gemeinschaft mit Berzelius darüber anstellte, ergaben, dass stark geglühte Phosphorsäure, sowie die durch Verbrennen von Phosphor dargestellte Säure, allerdings das Eiweiss fällte, diese Eigenschaft aber nach einiger Zeit verlor, sie jedoch durch Abdampfen und Glühen wieder erhielt.

Clark [1]) beobachtete darauf 1828 zuerst, dass das phosphorsaure Natron durch Glühen ganz andere Eigenschaften erhält, dass es zum Beispiel ganz andere Krystallformen als vorher besitzt, und salpetersaures Silberoxyd nicht mehr weiss, sondern gelb fällt. Er nannte dieses veränderte Salz seiner Entstehung wegen pyrophosphorsaures Natron.

Gay-Lussac [2]) fand alsdann 1829, dass die Pyrophosphorsäure ihre Eigenthümlichkeiten auch nach der Trennung vom Natron und in andere Verbindungen übergeführt noch beibehält. Graham [3]) unterwarf darauf die Phosphorsäure und ihre Salze einer umfassenden Untersuchung; er erklärt die Verschiedenheit im

---

[1]) The Edingbourgh Journal of Science. VIII. 298.
[2]) Annales de Chim. et de Phys. XLI. 331.
[3]) Philos. Transactions 1833. II. p. 280.

Verhalten derselben durch die Annahme verschiedener Hydrate und unterscheidet deren drei, mit 1, 2 und 3 Atomen Wasser auf 1 Atom der Phosphorsäure.

Die gewöhnliche Phosphorsäure ist nach ihm das Phosphorsäuretrihydrat $PO^5\,3HO$, in welchem die 3 Atome Wasser ganz oder theilweise durch Basen ersetzt werden können. Clark's Pyrophosphorsäure ist das zweibasische Hydrat $2HO.PO^5$ und durch Auflösung in Wasser der beim Verbrennen des Phosphors entstehenden Säure erhält man das Hydrat $HO\,PO^5$, das er Metaphosphorsäure nennt. In allen diesen Verbindungen ist aber nach ihm eine und dieselbe Säure $PO^5$, die in den gewöhnlichen phosphorsauren Salzen mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag von $3AgO,\,PO^5$ giebt, in den pyrophosphorsauren Salzen aus Silberlösungen weisses $2AgO.PO^5$ fällt, das in überschüssigem pyrophosphorsauren Natron unlöslich ist, in den metaphosphorsauren Salzen endlich Eiweiss fällt und mit $AgONO^5$ einen weissen, in überschüssigem metaphosphorsauren Natron leicht löslichen, Niederschlag von $AgO\,PO^5$ giebt.

Man hat dieser Ansicht Graham's den Vorwurf gemacht, dass sie unerklärt lasse, warum die wasserfreie Säure beim Auflösen im Wasser nur ein Atom Wasser aufnimmt, obgleich sie mehr davon aufnehmen kann; dass ferner die Lösung der Pyrophosphorsäure, auch bei Gegenwart von vielem Wasser, nur langsam in gewöhnliche Phosphorsäure übergeht. Regnault findet jedoch in seinem Cours de Chimie, dass sich dieses eigenthümliche Verhalten der Phosphorsäure, auch nach der Ansicht von Graham, durch die Annahme eines, dem Gesetze des Gleichgewichts in der Mechanik ähnlichen, Prinzipes erklären lasse, welches in dem Vermögen beruhe, in der einmal eingegangenen Ver-

bindung zu verharren; er nennt dieses Prinzip das Stabilitätsprinzip der Molekular-Gruppirungen.

Andere Chemiker unter ihnen, namentlich Berzelius, lassen es dahin gestellt sein, ob die Verschiedenheiten der Phosphorsäure im Zusammenhange stehen mit den allotropischen Zuständen des Phosphors oder erklärt werden müssen durch eine veränderte gegenseitige Lage der einfachen Säureatome, durch die Annahme dreier isomerer oder polymerer Phosphorsäuren, der a Phosphorsäure, die ein Atom Base, der b Phosphorsäure, die 2 Atome Base, und der c Phosphorsäure, die 3 Atome Base sättigt.

Nach den frühern Ansichten über die Constitution der Salze, wurden alle diejenigen als normal oder neutral betrachtet, die auf 1 Atom Base der Formel MO ein Atom Säure enthielten, für die Phosphorsäure hatte man aber ein anomales Verhalten gefunden, indem 2 ihrer Modificationen sich mit mehr als einem Atom Base zu neutralen Salzen vereinigten; für die Arsensäure hatte Graham ein ähnliches Verhalten gezeigt, ebenso liessen sich die Salze mehrerer organischer Säuren nicht mit jener Ansicht vereinigen. Liebig stellte dann, hierauf gestützt, in seiner ausgezeichneten Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren [1]) die Lehre von den mehrbasischen Säuren auf. Er bemerkt in dieser Abhandlung, dass die Ansicht Graham's theoretisch nicht wahrscheinlich sei, dass sie wohl erkläre, in welcher Beziehung die Hydrate zu ihren Salzen stehen, aber nicht warum mit der Entfernung von ein oder zwei Atomen Wasser die Eigenschaften der Säure auf eine so auffallende Weise sich ändern.

Liebig hält es für wahrscheinlicher, dass in den

---

[1]) Annalen d. Pharm. XXVI. 139.

verschiedenen phosphorsauren Verbindungen ein verschiedenes Radikal enthalten sei, welches dadurch entsteht, dass die Bestandtheile der wasserfreien Phosphorsäure in das Radikal ein-, oder aus demselben austreten. Er stellt für die verschiedenen Säuren folgende Formeln auf:

$3\,HO\,PO^5$ für die gewöhnliche dreibasische Säure,

$3\,HO\,PO^5 + {}^1/_2\,(PO^5)$ für die zweibasische Pyrophosphorsäure,

$3\,HO\,PO^5 + 2\,PO^5$ für die einbasische Metaphosphorsäure.

Er betrachtet die beiden letztern also als gewöhnliche Phosphorsäure mit $^1/_2$ und 2 Aequivalenten wasserfreier $PO^5$ gepaart; giebt aber zugleich an, dass sie ebenso richtig nach der Theorie Davy's als Wasserstoffsäuren zu erklären seien, hiernach ist die Formel für:

die Metaphosphorsäure $= H + PO^6$

die Pyrophosphorsäure $= 2\,H + PO^7$

die gewöhnliche Phosphorsäure $= 3\,H + PO^8$

worin der Wasserstoff ganz oder theilweise durch Metalle vertreten werden kann. Die Entstehung der beiden erstern Säuren aus der gewöhnlichen beim Erhitzen geschieht hiernach auf die Weise, dass ein Theil des Wasserstoffs ausserhalb des Radikals sich mit Sauerstoff desselben zu Wasser verbindet, welches dann abgeschieden wird.

In ihrer Abhandlung über die metaphosphorsauren Salze erörtern Fleitmann und Henneberg [1]) ihre Ansichten über die Constitution der Phosphorsäuren, sie nehmen für die verschiedenen Hydrate eine gleiche Sättigungscapazität an, aber ungleich zusammengesetzte Radikale, da es bei der Vergleichung der Constitution

[1]) Annalen der Chem. u. Pharm. LXV. 324.

zweier Säuren nach ihrer Ansicht nöthig für die verschiedenen Quantitäten Säure zu kennen, die sich mit ein und derselben Menge Base verbinden. Sie stellen folgende Reihe der phosphorsauren Salze auf:

$6\,MO + 2\,PO^5$ = gewöhnliche phosphorsaure Salze,
$6\,MO + 3\,PO^5$ = pyrophosphorsaure Salze,
$6\,MO + 6\,PO^5$ = metaphosphorsaure Salze.

Nach ihnen sind die Säuren sechsbasische, mit verschiedenen Radikalen; die erstere geht in die beiden letztern dadurch über, dass sich das Radikal derselben $2\,PO^5$ mit 1 oder 4 Atomen wasserfreier Phosphorsäure zu einem Atome vereint.

Die in ihrer Reihe fehlenden Glieder $6\,MO . 4\,PO^5$ und $6\,MO . 5\,PO^5$ stellten sie durch Zusammenschmelzen der sie einschliessenden Glieder in den betreffenden Verhältnissen dar.

Svanberg [1]) giebt in einer längern Abhandlung bei der Berichterstattung über die Arbeit von Fleitmann und Henneberg seine Ansichten über die Constitution der Phosphorsäuren, die mit denen Liebig's übereinstimmen, jedenfalls tragen sie aber nichts dazu bei, grössere Klarheit in die verwickelten Verhältnisse zu bringen, da er zu den vielen schon existirenden noch neue hinzufügt, ohne genügende Gründe anzuführen, weshalb er die alten nicht beibehalten.

Die Säure also, welche durch Oxydation des Phosphors mittelst Salpetersäure erhalten wird, ist die dreibasische Phosphorsäure $3\,HO\,PO^5$. Peligot erhielt sie zuweilen aus jener Lösung in harten durchsichtigen, kandisartigen Krystallen. Sie ist die Säure, die ausschliesslich die phosphorsauren Salze des Mineralreichs, sowie des Thier- und Pflanzenreichs bildet. Sie wird

[1]) Jahresbericht für 1850. p. 105.

allgemein als dreibasische Säure angenommen, nach Fleitmann und Henneberg ist sie wie die übrigen Phosphorsäuren sechsbasisch. Berzelius jedoch betrachtete sie als zweibasisch, indem er das gewöhnliche phosphorsaure Natron $2NaO.HO.PO^5$ als das neutrale Salz ansah, das basische Wasseratom aber nicht für Constitutionswasser, sondern für Krystallwasser hielt, welches nur schwieriger auszutreiben sei als das übrige. Die Salze $3HO\ PO^5$ bezeichnete er demnach als basische Salze, die Salze $MO\ 2HO\ PO^5$ als saure. Dass bei der Fällung von salpetersaurem Silberoxyd durch das neutrale phosphorsaure Natron das basische Salz $3AgO.PO^5$ entsteht und nicht das neutrale $2AgO.HO\ PO^5$, erklärte er dadurch, dass dieses Salz allerdings zuerst gebildet, aber durch das Wasser sogleich in das basische Salz und freie Phosphorsäure zerlegt werde.

Koene [1]) suchte die Meinung geltend zu machen, dass die Phosphorsäure einbasisch sei, dass also die Salze, welche 1 Atom Base auf 1 Atom Säure enthalten, die neutralen, dass die sauren Eigenschaften dieser Salze ohne Bedeutung seien, sondern dass der Neutralitätszustand nur aus der Zusammensetzung zu berechnen sei. Er glaubte, dass es ein starker Irrthum von Berzelius gewesen sei, dieses nicht einzusehen, und der Theorie zum Trotz diese Salze als saure betrachtet zu haben. Tot capita tot sensus schliesst Berzelius in seinem Jahresberichte die Notiz über diese Ansichten. Die Bezeichnung der Salze als saure neutrale und basische, wie sie Berzelius annahm, ist noch beibehalten, obgleich seine Ansicht über die Basicität der Säure verlassen ist.

Die Pyrophosphorsäure entsteht durch Erhitzen der

---

[1]) Bulletin de l'Acad. roy. de Bruxelles. X. Nro. 8.

gewöhnlichen Säure, sowie durch Vermischen derselben mit wasserfreier Säure, ihr Natronsalz entsteht durch Glühen des neutralen dreibasischen Salzes; aus dem Bleisalz kann sie durch Schwefelwasserstoff erhalten werden, im freien Zustande geht sie jedoch allmälig in die dreibasische Säure über. Sie bildet mit Basen zwei Reihen von Salzen, neutrale $2MO\ PO^5$ und saure $MO.\ HO\ PO^5$, die besonders von Graham und später von Schwarzenberg [1]) untersucht wurden; ausserdem zeigt sie eine grosse Neigung zur Bildung von Doppelsalzen, die ebenfalls von Schwarzenberg sowie von Persoz [2]) untersucht sind.

Ausser dem schon früher angegebenen weissen Niederschlage mit salpetersaurem Silberoxyd unterscheidet sie sich dadurch von der dreibasischen Säure, dass sie nicht vollständig als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt wird.

Auf eine eigenthümliche Modification der Pyrophosphorsäure hat Rose [3]) aufmerksam gemacht; erhitzt man nämlich salpetersaures Kupferoxyd mit überschüssiger Phosphorsäure, jedoch nicht so stark, dass metaphosphorsaures Salz entsteht, so erhält man ein demselben ganz ähnliches unlösliches Salz, dessen Säure aber durch Schwefelwasserstoff daraus abgeschieden, sich wie die Säure der andern pyrophosphorsauren Salze verhält.

Die Metaphosphorsäure endlich entsteht, ausser beim Verbrennen des Phosphors, durch starkes Erhitzen der beiden vorigen Säuren und durch Lösen der wasserfreien Säure in gewöhnlicher Phosphorsäure. Schon Graham zeigte, dass sie in mehreren Modificationen

---

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm. LXV. 133.
[2]) Annalen d. Chem. u. Pharm. LXV. 163.
[3]) Poggendorf Annal. Bd. 76. p. 13.

auftreten kann; die Untersuchungen von Maddrell [1]) und namentlich die von Fleitmann [2]), die er theils mit Henneberg [3]) gemeinschaftlich, theils allein anstellte, haben dieses bestätigt. Es zeigte sich, dass je nach der Temperatur bei der Darstellung des metaphosphorsauren Natrons ganz verschiedene Salze von derselben Zusammensetzung entstehen. Fleitmann erklärt ihre Verschiedenheit durch eine Polymerie der Metaphosphorsäure, er unterscheidet folgende Modificationen:

Monometaphosphorsäure = $HO\,PO^5$,
Dimetaphosphorsäure = $2\,HO\,.\,2\,PO^5$,
Trimetaphosphorsäure = $3\,HO\,.\,3\,PO^5$,
Tetrametaphosphorsäure = $4\,HO\,.\,4\,PO^5$,
Hexametaphosphorsäure = $6\,HO\,.\,6\,PO^5$.

Svanberg (a. a. O.) hält es für wahrscheinlich, dass diese verschiedenen Modificationen dadurch erklärt werden können, dass der Phosphor in ihnen in ungleichen allotropischen Zuständen sich befindet.

Ueber die Entstehungsweise dieser verschiedenen Metaphosphorsäuren und deren Salze giebt Fleitmann Folgendes an:

Die Monometaphosphorsäure entsteht durch Glühen gleicher Aequivalente Alkali und Phosphorsäure.

Die Dimetaphosphorsäure entsteht durch Erhitzen gleicher Aequivalente Kupferoxyd, Zinkoxyd oder Manganoxydul und Phosphorsäure.

Die Trimetaphosphorsäure entsteht durch langsame Abkühlung einer geschmolzenen Mischung von Phosphorsäure und Natron.

Die Tetrametaphosphorsäure entsteht durch Einwirkung von Bleioxyd, Wismuthoxyd oder Cadmiumoxyd,

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXI. 53.
[2]) Poggendorf Annalen. Bd. 78. S. 233 u. 338.
[3]) Annalen d. Chem. u. Pharm. LXV. 324.

sowie gleicher Aequivalente Kupferoxyd und Natron auf Phosphorsäure.

Die Hexametaphosphorsäure endlich ist in den gewöhnlichen metaphosphorsauren Salzen enthalten, ebenso in dem frisch geglühten Phosphorsäurehydrat; sie bildet sich durch rasche Abkühlung des geschmolzenen Phosphorsalzes $NaO . NH^4O . HO PO^5$, sowie durch Erhitzen von Silberoxyd und Phosphorsäure.

Die Salze dieser verschiedenen Säuren zeigen sich in ihrem physikalischen, sowie in ihrem chemischen Verhalten verschieden, namentlich aber in der Art der Zusammensetzung der Doppelverbindungen, die sie meistens bilden.

Das Obige wird hinreichen, einen kurzen Ueberblick über die so sehr verwickelten Verhältnisse der Phosphorsäure zu geben, wie sie wohl einzig im Gebiete der Chemie dastehen. Gar viele derselben erscheinen noch dunkel und unerklärlich, trotz der vielen meisterhaften Untersuchungen derselben. Mögen die nachstehenden Versuche einige Beiträge zur nähern Kenntniss der Phosphorsäure liefern, zur Lösung jener Räthsel beizutragen machen sie keinen Anspruch.

Die Umwandlung der verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure, namentlich der dreibasischen Säure in die Pyro- und Metaphosphorsäure, geschah bislang nur durch Glühen ihrer neutralen oder sauren Salze; auf nassem Wege ist dieses, soviel ich weiss, nicht gelungen, sondern auf diesem Wege sind bislang nur die Meta- und Pyrophosphorsäure in die gewöhnliche Säure übergeführt. Beim Behandeln der phosphorsauren Salze mit überschüssiger Phosphorsäure erhält man saure Salze; es schien mir daher nicht uninteressant, dieses Verfahren beim basischen phosphorsauren Silberoxyde anzuwenden, ob nicht dadurch, da das Silberoxyd mit

den Säuren so schwierig saure Salze bildet, pyrophosphorsaures Silberoxyd gebildet würde. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung vollkommen.

Berzelius [1]) fand, dass das gelbe phosphorsaure Silberoxyd sich leicht in überschüssiger Phosphorsäure löste, beim Abdampfen der Lösung erhielt er daraus ein Silbersalz in farblosen Krystallen, das sich mit Wasser sogleich unter Abscheidung des gelben Salzes zersetzte.

Schwarzenberg, in seiner Untersuchung über die pyrophosphorsauren Salze, bestätigte die Löslichkeit der basischen Salze in überschüssiger Phosphorsäure, erhielt aber beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure keine Krystalle, sondern eine dicke syrupartige Masse, aus der jedoch Aether unter beträchtlicher Erhitzung, ein weisses Krystallpulver ausschied, das sich am Lichte schwärzte und mit Wasser sogleich in gelbes Salz zerfiel. Seine Analyse ergab die Formel $2\,AgO\,.\,HO\,PO^5$.

Zu den Versuchen wurde salpetersaures Silberoxyd durch das neutrale Natronsalz $2\,NaO.HO.PO^5$ gefällt, der gelbe Niederschlag dann vollkommen ausgewaschen und darauf in einem Becherglase mit überschüssiger Phosphorsäure, die durch Oxydation des Phosphors mittelst Salpetersäure dargestellt war, übergossen, und im Sandbade erwärmt. Nach einiger Zeit schieden sich weisse Krystallblättchen aus, die, nachdem die Flüssigkeit davon abgegossen war, zwischen Papier abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet wurden. Mit Wasser zersetzten sie sich sogleich in das gelbe Salz.

0,3665 Substanz verloren beim Glühen 0,0095 = 2,59 p. c. Wasser.

0,3665 Gramm gaben in Salpetersäure gelöst und

---

[1]) Jahresbericht. XIV. 141.

mit Salzsäure gefällt 0,3035 AgCl = 0,246 AgO = 67,18 p. c. AgO.

Die obige Formel von Schwarzenberg hingegen ($2AgO . HO . PO^5$) erfordert 2,88 p. c. Wasser und 74,26 p. c. Silberoxyd, der Gehalt an letzterm wurde also bedeutend niedriger gefunden; entweder rührte dieses von anhängender Phosphorsäure her, von der die Krystalle durch Abpressen wohl nicht ganz zu trennen waren, oder sie waren schon weiter verändert, daher vielleicht ein Gemenge von saurem Salze mit pyrophosphorsaurem Salz.

Da die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit auch nach längerem Erwärmen keine Krystalle mehr absetzte, sondern einen zähen Syrup bildete, so wurde sie mit Aether übergossen. Dieser erhitzte sich dabei bis zum Sieden; ein weisses krystallinisches Pulver wurde ausgeschieden, das mit Alkohol bis zur gänzlichen Entfernung der überschüssigen Phosphorsäure ausgewaschen wurde. Es wurde mit Wasser nicht in gelbes Salz zersetzt, löste sich leicht in Salpetersäure und Ammoniak, schmolz noch unter der Glühhitze ohne Zersetzung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weissen strahligen Masse erstarrte, mit neutralem phosphorsaurem Natron $2NaO . HO PO^5$ gekocht bildete sich gelbes basisches Salz, während die darüber stehende Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd nur einen weissen Niederschlag gab. Das erhaltene Salz zeigte also alle Eigenschaften des phosphorsauren Silberoxyds; durch die Analyse wurde dieses bestätigt.

0,587 Gr. Substanz erlitten durch Schmelzen 0,004 Gr. Verlust = 0,6 p. c. Es darf also das Salz wohl als wasserfrei betrachtet werden, da die gefundene geringe Menge wohl nur anhängende Feuchtigkeit gewe-

sen sein kann. Eine andre Portion des Salzes, nachdem es längere Zeit über Schwefelsäure gestanden hatte, verlor durch Schmelzen nichts an seinem Gewichte.

Das geschmolzene Salz wurde in Salpetersäure gelöst, das Silber durch Salzsäure als Chlorsilber gefällt, die Phosphorsäure dann längere Zeit mit Salpetersäure gekocht, um die Pyrophosphorsäure in gewöhnliche umzuwandeln, durch schwefelsaures Magnesia und Ammoniak, bei Gegenwart von Salmiak, als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt, der Niederschlag geglüht und aus dem Gewichte der erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesia die Gewichtsmenge der Phosphorsäure bestimmt.

0,583 Gr. Substanz gaben 0,5426 Chlorsilber, entsprechend 75,25 p. c. Silberoxyd.

0,583 Gr. Substanz gaben 0,2251 $Mg^2PO^5$, entsprechend 24,74 p. c. Phosphorsäure.

| | | berechnet | gefunden |
|---|---|---|---|
| $Ag^2$ | 232 | 76,57 | 75,25 |
| $PO^5$ | 71 | 23,43 | 24,74 |
| | 303 | 100 | 99,99 |

Es war also wirklich auf diese Weise pyrophosphorsaures Silberoxyd entstanden, und man könnte die Bildung desselben auf die Art erklären, dass sich aus dem basischen Salze 3 AgO $PO^5$ zuerst das saure bildet 2AgO.HO $PO^5$, dieses aber, seiner geringen Beständigkeit wegen, unter Austritt von Wasser in das pyrophosphorsaure Salz übergeht. Dass Schwarzenberg nur ersteres und nicht das letztere erhielt, rührt vielleicht davon her, dass er die Einwirkung der Phosphorsäure nicht lange genug fortgesetzt hat. Es wäre diese Darstellung des pyrophosphorsauren Silberoxyds also analog der des Natronsalzes aus dem neutralen gewöhnlichen Salze 2 Na O . HO . $PO^5$, nur dass letzteres das Wasser erst

bei gelinder Glühhitze, ersteres aber schon bei mässigem Erwärmen verliert.

Ein solches Verhalten des gewöhnlichen phosphorsauren Silberoxyds legte es nahe, zu untersuchen, ob durch ähnliche Behandlung des pyrophosphorsauren Silberoxyds, das metaphosphorsaure Salz zu erhalten sei.

Neutrales phosphorsaures Natron $2NaO . HO . PO^5$ wurde bei gelinder Wärme vom Krystallwasser befreit, darauf zur Austreibung des basischen Wassers in einem hessischen Tiegel geschmolzen und das entstandene pyrophosphorsaure Natron in Wasser aufgelöst. Mit dieser Lösung wurde dann aus salpetersaurem Silberoxyd $3AgO.PO^5$ gefällt, dieses mit gewöhnlicher Phosphorsäure übergossen und im Sandbade erwärmt. Es löste sich in der Säure sehr leicht zu einer klaren Flüssigkeit auf. Nach einiger Zeit bildeten sich in derselben kleine Krystalle, die aber bei weiterer Einwirkung wieder verschwanden. Da dieselben sich nicht wieder zeigten und die Lösung eine zähe Syrupsconsistenz angenommen hatte, so wurde sie mit Aether behandelt, der sich auch hierbei wieder bis zum Sieden erhitzte. Ein weisses krystallinisches Pulver wurde ausgeschieden. Nachdem es mehrfach mit frischem Aether übergossen, wurde es zuerst mit absolutem Alkohol, darauf mit gewöhnlichem Weingeist ausgewaschen, bis es nicht mehr sauer reagirte. Nach dem Trocknen stellte das Salz ein weisses Pulver dar, welches ziemlich leicht in Salpetersäure löslich war, sich beim Kochen mit $2NaO.HO.PO^5$ nicht in gelbes Silbersalz verwandelte, also kein pyrophosphorsaures Silberoxyd war.

Zwischen 180 und 200° fängt es an zu schmelzen unter starkem Aufschäumen, bei ungefähr 230° bildet es eine klare Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelblichen, durchsichtigen und glasartigen Masse erstarrt.

Mit Wasser erwärmt zersetzt es sich, ein weisses, unlösliches Salz bleibt zurück, während ein sauer reagirendes gelöst wird und beim Abdampfen daraus in kleinen gelblichen Krystallen erhalten werden kann; leider war das Material so gering, dass keine Analyse davon gemacht werden konnte. Das ungelöste Salz ergab sich bei näherer Untersuchung als pyrophosphorsaures Silberoxyd.

Zur Analyse wurde das Salz in Salpetersäure gelöst, das Silber wiederum als Chlorsilber und die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia bestimmt.

0,572 Gr. Substanz zeigten nach dem Trocknen bei 100° keinen Gewichtsverlust, nach dem Schmelzen hatten sie 0,0265 Gr. verloren, entsprechend 4,63 p. c. Wasser.

0,572 Gr. Substanz gaben 0,3751 AgCl = 35,04 p. c. AgO.

0,572 Gr. Substanz gaben 0,364 2 $MgO.PO^5$ = 40,79 p. c. $PO^5$.

Die zu diesen Resultaten am besten passende Formel ist $3AgO . 3HO . 4PO^5$.

| | | berechnet | gefunden |
|---|---|---|---|
| 3 AgO | 348 | 52,82 | 53,04 |
| 3 HO | 37 | 4,09 | 4,03 |
| $4PO^5$ | 284 | 43,09 | 40,79 |
| | 659 | 100,00 | 98,46. |

Der stattgehabte Verlust rührt wohl davon her, dass die phosphorsäurehaltige Flüssigkeit nicht lange genug mit Salpetersäure gekocht, also nicht vollständig in gewöhnliche Phosphorsäure übergeführt wurde, die erhaltene phosphorsaure Ammoniak-Magnesia also nicht unlöslich war.

Man könnte das erhaltene Salz als ein Gemenge von saurem pyrophosphorsaurem Silberoxyd und metaphosphorsaurem Salz betrachten, also annehmen, dass, ganz wie bei der Bildung des pyrophosphorsauren Salzes, zuerst das saure Salz $AgO . HO . PO^5$ entsteht, dieses dann aber weiter in $AgO\ PO^5$ verwandelt wird, dass aber bei dem angeführten Versuche diese letzte Umwandlung noch nicht vollständig geschehen ist.

Aber die Formel lässt noch eine andere Betrachtung des erhaltenen Salzes zu. Wie schon oben angegeben, stellten Fleitmann und Henneberg die bei ihrer Reihe der Phosphorsäuren fehlenden Glieder $6MO\,4PO^5$ und $6MO\,5PO^5$ durch Zusammenschmelzen der sie einschliessenden Glieder in entsprechenden Verhältnissen dar. Das erste dieser beiden Glieder nannten sie Sesquiphosphorsäure und stellten verschiedene Salze derselben dar, z. B. das Natronsalz $6NaO\,4PO^5$ und das Silbersalz $6AgO\,4PO^5$. Ein saures Natronsalz erhielten sie durch Erhitzen des sauren pyrophosphorsauren Natrons auf 220°, aus diesem das saure Silbersalz darzustellen gelang ihnen nicht. Dass diese Salze nicht als Doppelsalze, sondern als selbständige Salze zu betrachten sind, beweisen sie dadurch, dass dieselben nur durch Schmelzen von pyro- und metaphosphorsaurem Natron zu erhalten sind, während die Doppelsalze sich schon durch Krystallisation aus der gemischten Lösung hätten bilden müssen, was jedoch nicht der Fall ist, es krystallisiren aus derselben beide Salze unverändert. Einen andern Grund für die Einfachheit der Salze geben sie in dem Verhalten des Silbersalzes. Dasselbe ist nämlich sehr schwerlöslich im Ueberschuss des Natronsalzes, während metaphosphorsaures Silberoxyd sehr leicht und pyrophosphorsaures Silberoxyd gar nicht darin löslich ist; der Silberniederschlag zeigt aber auch

bei überschüssigem Natronsalz ganz dieselbe Zusammensetzung wie sonst, obgleich das metaphosphorsaure Silberoxyd hatte gelöst werden müssen.

Nimmt man nun die wirkliche Existenz dieser Salze $6\,MO\,4\,PO^5$ an, so kann man das oben angegebene Silbersalz $3\,AgO\,3\,HO\,4\,PO^5$ als ein solches ansehen und zwar wäre es danach ein saures Salz, in dem die Hälfte des basischen Wassers durch Silberoxyd vertreten ist. Die leichte Zersetzbarkeit könnte dann durch die leichte Zersetzbarkeit der sauren Silbersalze der mehrbasischen Säuren erklärt werden und gäbe keinen Einwurf gegen die Einfachheit jener Salze.

Weitere Untersuchungen müssen diesen Punkt entscheiden.

## 2. Ueber arsensaure Silbersalze.

Die Arsensäure zeigt die grösste Analogie mit der Phosphorsäure, sie ist wie diese eine dreibasische Säure, die Salze beider sind isomorph, die Säuren können sich in denselben gegenseitig vertreten, wie wir es namentlich in ihren Salzen, die sich im Mineralreich finden, sehen. Mit Gewissheit sind noch keine der Meta- und Pyrophosphorsäure analogen zwei- und einbasischen Arsensäuren bekannt.

Sie bildet wie die Phosphorsäure basische Salze $3\,MO.AsO^5$, neutrale Salze $2\,MO.HO.AsO^5$ und saure Salze $MO.\,2\,HO.AsO^5$. Glüht man das neutrale arsensaure Natron, so entweicht allerdings das basische Wasseratom, beim Auflösen in Wasser nimmt es dasselbe aber wieder auf. Die arsensauren Salze sind schon vielfach der Gegenstand der Untersuchung gewesen, Graham zeigte wohl zuerst ihre Analogie mit den phos-

phorsauren Salzen ; von den spätern Untersuchungen seien hier nur die von Setterberg erwähnt.

Durch Lösen des arsensauren Baryts in überschüssiger Arsensäure erhielt dieser Chemiker das saure Salz $BaO . 2HO . AsO^5$, bei grösserm Ueberschuss an Säure und bei stärkerem Erhitzen aber ein Salz $BaO\ 2AsO^5 + 4HO$, er glaubt, dass in diesem Salze die Arsensäure sich in einem der Metaphosphorsäure analogen Zustande befinde.

Durch Behandeln des arsensauren Silberoxyds mit Arsensäure erhielt er farblose Krystalle von $AgO\ AsO^5 + 2HO$, welche sich mit Wasser sogleich in das braune basische Salz zersetzten.

Zur Verfolgung der Analogie zwischen der Arsensäure und Phosphorsäure schien es nicht unwichtig, die oben angeführten Versuche über das phosphorsaure Silberoxyd auch auf das arsensaure Salz auszudehnen. Es wurde daher das braune arsensaure Silberoxyd mit überschüssiger Arsensäure erwärmt. Nach längerer Digestion blieb ein weisser Rückstand, der sich auch bei weiterem Zusatz von freier Arsensäure nicht löste. Die Flüssigkeit wurde daher davon abgegossen und der Rückstand dann mit Alkohol und darauf mit Wasser ausgewaschen, wodurch er durchaus nicht verändert wurde. Er war nur wenig löslich in Salpetersäure, durch Salzsäure wurde er nicht vollständig in Chlorsilber verwandelt, beim Erhitzen in einer Glasröhre wurde er gelb, gab ein Sublimat von arseniger Säure und schmolz endlich zu einem braunen Glase. Mit Kalilauge gekocht, bildete sich schwarzes Silberoxyd, während die darüberstehende Flüssigkeit, nach dem Ansäuren mit Salpetersäure, salpetersaures Silberoxyd nicht mehr roth, sondern weiss fällte. Es

schien also hier wirklich eine neue Modification der Arsensäure entstanden zu sein.

0,582 Gr. Substanz bis auf 200° erhitzt, gaben 0,014 Gr. Verlust, entsprechend 2,41 p. c. Wasser.

Zur Analyse wurde die Substanz mit Kalilauge behandelt, die Zersetzung geschah jedoch niemals vollständig, beim Auflösen des Silberoxyds in Salpetersäure blieb stets ein gelblich gefärbter Rückstand. Auch durch Schwefelammonium konnte keine gänzliche Zersetzung bewirkt werden, die Resultate der Analyse waren daher ganz ungenügend. Leider war von der Substanz zu wenig vorhanden, um dieses eigenthümliche Verhalten näher zu untersuchen, ob dasselbe von den angewandten relativen Mengen des Silbersalzes und der Arsensäure herrühre, oder worin es sonst seinen Grund habe. Bei der Behandlung einer neuen Portion von arsensaurem Silberoxyd mit reiner Arsensäure löste sich ersteres vollständig auf, die Frage musste also unentschieden gelassen werden.

Die Lösung des Silbersalzes in Arsensäure wurde weiter eingedampft, wobei sich ein weisses Krystallpulver abschied, ein Theil davon, zwischen Papier abgepresst und bei gelinder Wärme getrocknet, zersetzte sich zu einer schwarzen klebrigen Masse, der übrige Theil wurde daher mit Alkohol bis zur gänzlichen Entfernung der Arsensäure ausgewaschen und dann getrocknet. Es stellt so ein krystallinisches weisses Pulver dar, mit einem schwachen Stich ins Röthliche; von kaltem Wasser wird es nicht verändert, beim Kochen damit aber allmälig in das basische rothe Salz zersetzt. Die durch Kalilauge daraus abgeschiedene Arsensäure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag von braunem basischen Salz. In Salpetersäure ist es ziemlich schwer löslich, dagegen sehr leicht in Ammo-

niak; beim Verdunsten dieser Lösung erhält man durchsichtige hyacinthrothe krystallinische Krusten des basischen Salzes.

Zur Analyse wurde das Salz in Ammoniak gelöst, die Lösung mit Schwefelammonium versetzt, das entstandene Schwefelsilber abfiltrirt, mit Salpetersäure oxydirt und darauf durch Salzsäure das Silber als Chlorsilber gefällt, die schwefelammoniumhaltige Flüssigkeit längere Zeit erhitzt, darauf mit Salpetersäure gekocht bis zur vollständigen Oxydation des Schwefelarsens, die Arsensäure dann als arsensaure Ammoniak - Magnesia gefällt. Da Rose gezeigt hat, dass in diesem Salz beim Glühen ein Theil der Arsensäure reduzirt wird, so wurde der Niederschlag zur Vermeidung des Verlustes bei 100° getrocknet, aus dem Gewichte des so erhaltenen Salzes $2\,MgO\,.\,NH^4O + AsO_5 + HO$ ergab sich dann leicht der Gehalt an Arsensäure.

0,746 Gr. lufttrockner Substanz wurden mehrere Tage über Schwefelsäure getrocknet, sie verlor dabei 0,020 Gr. an Gewicht, entsprechend 2,68 p. c. Wasser.

Die röthliche Farbe hatte sich dabei gänzlich verloren, das Salz erschien nun rein weiss. Beim Erhitzen bis auf 100° sowie auf 200° erfolgte kein weiterer Verlust; das gefundene Wasser kann also nicht als basisches Wasser, sondern höchstens nur als Krystallwasser betrachtet werden.

0,691 Gr. bei 100° getrocknet gaben 0,2966 AgCl, = 34,7 p. c. AgO.

0,691 Gr. gaben 0,7220 Magnesiasalz = 65,7 p. c. $AsO^5$.

Hieraus berechnet sich die Formel $AgO\,.\,2\,AsO^5$.

| | | berechnet | gefunden |
|---|---|---|---|
| $2\,AsO^5$ | 230 | 33,53 | 34,7 |
| AgO | 116 | 66,47 | 65,7 |
| | 346 | 100 | 100,4. |

Zieht man den gefundenen Wassergehalt mit in Rechnung, so erhält man die Formel $AgO\ 2AsO^5+HO$. Wahrscheinlich jedoch wird das Wasser nur anhängende Feuchtigkeit gewesen sein.

Es ergiebt sich hieraus ein verschiedenes Verhalten der Arsensäure und Phosphorsäure, da von letzterer derartig zusammengesetzte Salze nicht bekannt sind; die Arsensäure nähert sich hierin der Schwefelsäure, deren saure Salze analog zusammengesetzt und auf ähnliche Weise erhalten werden.

Den Grund, warum Setterberg ein anderes Silbersalz erhalten hat, zeigen seine Versuche mit dem arsensauren Baryt; das seinem Silbersalze analoge Barytsalz ging durch längere Einwirkung von arseniger Säure in $BaO\ 2AsO^5$ über, welches nur im Krystallwassergehalt von dem obigen Salze abweicht, das seinige enthält 4 Atome, während die obige Analyse nur 1 Atom ergiebt; auch im Verhalten gegen Wasser zeigen sich Analogieen, beide werden durch Wasser nur langsam zersetzt, Setterbergs Silbersalz und das demselben entsprechende Barytsalz aber sogleich. Durch längere Einwirkung bei etwas höherer Temperatur würde daher wahrscheinlich Setterberg das obige Salz auch erhalten haben.

## 3. Versuch zur Darstellung eines Doppelsalzes von arsensaurem und phosphorsaurem Silberoxyd.

Zur Darstellung eines solchen wurde basisches arsensaures Silberoxyd mit überschüssiger Phosphorsäure behandelt, es löste sich darin sehr leicht, beim Abdampfen entstand eine zähe Flüssigkeit, Aether fällte dar-

aus ein weisses Salz, das gehörig mit Alkohol ausgewaschen wurde.

Mit Wasser wurde es zersetzt, ein sauer reagirendes Salz ging in Lösung über, während ein weisses Pulver im Rückstande blieb.

Die qualitative Untersuchung ergab sowohl Phosphorsäure als Arsensäure in dem erhaltenen Salz; leider gebrach es mir an Zeit, die quantitativen Verhältnisse desselben festzustellen.

## 4. Ueber die Darstellung der krystallisirten phosphorigen Säure.

Die phosphorige Säure wurde zuerst durch langsames Verbrennen des Phosphors an der Luft dargestellt. Die wasserfreie Säure erhält man nach Berzelius am besten auf die Weise, dass man Phosphor in einer langen Glasröhre schwach erhitzt, während man durch dieselbe mittelst eines Aspirators einen langsamen Strom Sauerstoff streichen lässt. Der Phosphor verbrennt dabei mit grünlichem Lichte zu weisser pulvriger phosphoriger Säure, die sich von einer Stelle des Rohrs zur andern sublimiren lässt.

Davy lehrte die wässrige Säure durch Zersetzung des Phosphorchlorürs $PCl^3$ darstellen, Droguet gab darauf eine Methode an, die die Bildung des Chlorürs und seine Zersetzung vereinigte. Nach ihm schmilzt man Phosphor unter Wasser, leitet dann durch eine bis fast auf den Boden des Gefässes gehende Glasröhre Chlor in den Phosphor, es bildet sich Phosphorchlorür, welches durch die dabei entstehende Wärme gasförmig

wird und von dem darüber stehenden Wasser unter Zersetzung absorbirt wird.

Wird die wässrige Lösung der phosphorigen Säure abgedampft, oder besser über Kalihydrat unter die Luftpumpe gestellt, so erstarrt sie zu farblosen Krystallen; die Bildung derselben ist jedoch von vielen Zufälligkeiten bedingt, so dass sie nicht immer erhalten werden. Davy stellte sie zuerst dar und fand ihre Zusammensetzung $PO^3 + 3HO$.

Die nachfolgenden Versuche wurden zu dem Zwecke angestellt, ob nicht durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf krystallisirte Oxalsäure wasserfreie phosphorige Säure erhalten werde, nach der Formel:

$$PCl^3 + C^2O^3 . 3HO = PO^3 + 3HCl + CO^2 + CO.$$

Gleiche Aequivalente von reiner krystallisirter Oxalsäure und Phosphorchlorür wurden abgewogen, die erstere in eine tubulirte Retorte geschüttet und dann letzteres langsam eingegossen. Schon in der Kälte findet eine heftige Einwirkung statt, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Salzsäure entweichen; nachdem dieselbe etwas weniger stürmisch geworden, wurde gelinde erwärmt, bis gar keine Einwirkung mehr wahrgenommen wurde. Es trat dabei Phosphorwasserstoff auf, während in der Retorte ein weisslicher, zäher Rückstand zurückblieb, der aus Phosphorsäure und phosphoriger Säure bestand, ausserdem hatte sich eine nicht unbedeutende Menge Phosphor ausgeschieden.

Bei einem zweiten Versuche wurde die Retorte mit einer Vorlage versehen, es sammelte sich darin eine Flüssigkeit, die ganz dem Phosphorchlorür glich und aus der sich nach einiger Zeit farblose durchsichtige Krystallkrusten absetzten, namentlich oben im Halse

der Vorlage, wo also die Dämpfe derselben mit der feuchten atmosphärischen Luft in Berührung kamen. Dieselben waren schon bei geringer Erwärmung schmelzbar, beim Erstarren zogen sie sich in eisblumenähnlicher Gestalt an den Wänden des Gefässes in die Höhe. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, stiessen sie weisse Nebel von nicht entzündlichem Phosphorwasserstoff aus und verbrannten dann. An der Luft zerflossen sie allmälig, in Wasser und Säuren waren sie sehr leicht löslich. Mehrfache Versuche den Körper in grössern Mengen zu erhalten misslangen, es setzten sich aus dem Destillat allerdings stets Krystalle ab, aber meistens nur ganz oben im Halse des Kölbchens und nur in geringer Menge.

Die qualitative Untersuchung ergab nur Phosphor, Chlor wurde nicht gefunden. Die Vermuthung, dass der Körper krystallisirte phosphorige Säure sei, wurde durch die Analyse bestätigt. Es wurde hierzu die Substanz in einem Röhrchen im Wasserbade geschmolzen, in einem Strom von Kohlensäure, um etwa anhängendes Phosphorchlorür zu entfernen. Der Schmelzpunkt wurde hierdurch bei 74° gefunden. Die abgewogene Substanz wurde dann in Salpetersäure gelöst und längere Zeit damit gekocht, die entstandene Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

0,7505 gaben 1,0101 $2\,MgO\,.\,PO^5$ = 0,648 $PO^5$ entsprechend 67,36 p. c. $PO^3$.

Es ergiebt sich hieraus die schon von Davy aufgestellte Formel $PO^3 + 3\,HO$.

| | | berechnet | gefunden |
|---|---|---|---|
| $PO^5$ | 55 | 67,07 | 67,36 |
| $3\,HO$ | 27 | 32,93 | 32,64 |
| | 82 | 100 | 100 |

Zur Darstellung dieses Hydrats wurden nun 3 Aequivalente Oxalsäure auf 1 Aequivalent Phosphorchlorür genommen, der Hals der Retorte aufwärts gerichtet, so dass alles überdestillirende Phosphorchlorür wieder zurückfliessen musste. Nachdem die erste Einwirkung vorüber, wurde im Wasserbade schwach erwärmt, während ein Strom von Kohlensäure durch die Retorte geleitet wurde. Die anfangs schaumige Masse verwandelte sich allmälig in eine klare Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer schwach bräunlich gefärbten strahligen Masse erstarrte, die alle Eigenschaften der oben beschriebenen Krystalle besass, sich bei genauerer Prüfung auch als krystallisirte phosphorige Säure ergab.

## 5. Ueber die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf arsenige Säure und Arsensäure.

Ueber die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf unorganische Säuren stellten zuerst Persoz und Bloch [1]) Untersuchungen an, sie erhielten dadurch Produkte, die sie für chemische Verbindungen des Chlorids mit den betreffenden Säuren hielten, von denen aber H. Schiff [2]) zeigte, dass sie nur Gemenge von Phosphoroxychlorid und dem Chlorid der betreffenden Säuren sind. Erstere erhielten durch die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf wasserfreie Schwefelsäure das zweifach schwefelsaure Phosphorsuperchlorid $PCl^5 + 2SO^3$, durch Einwirkung von $PCl^5$ auf schwefelsaures Quecksilberoxyd das einfache $PCl^5 + SO^3$. Schiff

[1]) Comptes rendues XXVIII. p. 86 u. 309.

[2]) Annalen d. Chem. u. Pharm. CII. p. 111.

zeigte, dass diese beiden Verbindungen Gemenge von Phosphoroxychlorid und $S^2O^4Cl^2$, der Chlorschwefelsäure, sind. Durch Einwirkung von $PCl^5$ auf schweflige Säure erhielten sie die Verbindung $PCl^5 + 2SO^2$; durch fractionirte Destillation trennte Schiff dieselbe in 2 Produkte, von denen das eine Phosphoroxychlorid, das andere aber nach der Formel $S^2O^2Cl^2$ zusammengesetzt war, und welches Schiff Thionylchlorid nennt. Aus wasserfreier Phosphorsäure und Phosphorsuperchlorid stellten sie eine Flüssigkeit dar, die sie als $PCl^5 + PO^5$ betrachteten, von der schon Gerhardt nachwies, dass sie Phosphoroxychlorid sei. Aus der Wolframsäure erhielten sie wolframsaures Phosphorsuperchlorid, welches Schiff wiederum in Phosphoroxychlorid und in eine braune sublimirbare Substanz zerlegte, der wahrscheinlich die Formel $W^2O^4Cl^2$ zukommt. Das Verhalten der Molybdänsäure fand Schiff ganz analog dem der Wolframsäure. Bei der Einwirkung von $PCl^5$ auf Antimonsäure erhielt er $PO^2Cl^3$, Salzsäure und Antimonsäureanhydrid. Letzteres wurde von Phosphorsuperchlorid nicht verändert, beim Erwärmen destillirte dasselbe unverändert ab.

Das Verhalten der arsenigen Säure zu $PCl^5$ ist ebenfalls schon von Persoz und Bloch angegeben, sie erhielten eine farblose flüchtige Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 110° lag, und die sie als eine chemische Verbindung beider Körper ansahen.

Die folgenden Versuche wurden angestellt in der Hoffnung ein Arsenoxychlorür zu erhalten. Gleiche Aequivalente von arseniger Säure und Phosphorsuperchlorid wurden in eine wohl getrocknete Retorte geschüttet; die Einwirkung erfolgte sogleich mit grosser Heftigkeit, so dass sie durch starke Abkühlung der Retorte gemildert werden musste. Nachdem die erste

stürmische Einwirkung vorüber war, wurde gelinde erwärmt, es destillirte dabei eine klare Flüssigkeit über, während in der Retorte ein weisser Rückstand von unzersetzter arseniger Säure zurückblieb. Die übergegangene Flüssigkeit wurde der fractionirten Destillation unterworfen, bei 110 — 115° ging Phosphoroxychlorid über, welches nur durch wenig Arsenchlorür verunreinigt war, die bei 125 — 130° übergehende Portion erwies sich als Arsenchlorür. Der Prozess war also folgendermassen vor sich gegangen:

$$2\,AsO^3 + 3\,PCl^5 = 3\,PO^2Cl^3 + 2\,AsCl^3.$$

Da aber auf 1 Aequivalent $As\,O^3$ nur 1 Aequivalent $P\,Cl^5$ angewandt war, musste natürlich unzersetzte arsenige Säure zurückbleiben.

Es wurde nun, da auf diese Weise kein Arsenoxychlorür zu erhalten war, ein anderer Weg eingeschlagen. 2 Aequivalente Arsenchlorür, welches durch Destillation von arseniger Säure, Schwefelsäure und Chlornatrium dargestellt war, und 1 Aequivalent arsenige Säure, gleiche Gewichtstheile beider, wurden in einer Retorte zusammen erhitzt. Die arsenige Säure löste sich in dem Chlorür leicht und vollständig, es entstand dadurch eine braune gefärbte zähe Masse, bei stärkerem Erhitzen auf 130° ging Arsenchlorür über, während eine feste durchsichtige und glasartige Masse in der Retorte zurückblieb, in welcher arsenige Säure und Chlor nachgewiesen wurden. Die braune zähe Masse, die beim Erhitzen von arseniger Säure mit Arsenchlorür ursprünglich erhalten war, setzte nach längerem Luftzutritt farblose Krystalle ab. Während ich noch mit diesen Untersuchungen beschäftigt war, wurde die Arbeit von Wallace [1]) über denselben

---

[1]) Phil. Mag. and Journ. of Science Vol. 16 p. 358 oder Pharm. Centralblatt f. 1859 p. 60.

Gegenstand publizirt, dieselben wurden deshalb nicht weiter fortgesetzt, da seine Resultate mit den erhaltenen übereinstimmten. Er erhielt ebenfalls durch die Einwirkung von Arsenchlorür auf arsenige Säure jene braune Masse, die er chlorarsenige Säure nennt und als deren Zusammensetzung er die Formel As Cl $O^2$ oder As $Cl^3$ 2 As $O^3$ angiebt. Die beim stärkern Erhitzen zurückbleibende glasige Masse ist nach ihm 2 As $O^3$ As Cl $O^2$.

Bei der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf wasserfreie Arsensäure wurden auf 3 Aequivalente (27 Gramm) des erstern 2 Aequivalente (10 Gramm) der letztern angewandt, in der Hoffnung ein Arsenoxychlorid zu erhalten nach folgender Formel:

$$3\ P\ Cl^5 + 2\ As\ O^5 = 2\ As\ O^2\ Cl^3 + 3\ PO^2\ Cl^3.$$

Die Einwirkung war schon in der Kälte eine äusserst heftige, beim späteren Erwärmen ging eine farblose Flüssigkeit über, die durch fractionirte Destillation in Phosphoroxychlorid und Arsenchlorür zerlegt wurde, das Auftreten von Chlor wurde wahrgenommen, in der Retorte blieb unzersetzte Arsensäure zurück. Die Menge derselben betrug 4 Gramm, das Destillat von $PO^2\ Cl^3$ und As $Cl^3$ wog 28 Gr. Es war hiernach also der Prozess folgendermassen vor sich gegangen:

$$2\ As\ O^5 + 5\ PCl^5 = 2\ As\ Cl^3 + 4\ Cl + 5\ PO^2\ Cl^3,$$

da hiernach bei dem wirklich angewandten Verhältniss 29,5 Gr. Arsenchlorür und Phosphoroxychlorid erhalten werden, und 4,1 Gramm unzersetzte Arsensäure zurück bleiben mussten.